Aus dem Zahnärztlichen Institut der Universität Tübingen.
Vorstand Prof. Dr. H. Peckert.

Die Korrosionsströme im Mund

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde der Zahnheilkunde

einer

Hohen Medizinischen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu

Tübingen

vorgelegt von

Hermann Hopfengaertner

aus Stuttgart.

Druck der Buchdruckerei Eugen Göbel in Tübingen
1930.

Dekan: Prof. Dr. Kohlrausch

Referent: Prof. Dr. Wannenmacher

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Korrosionsströme werden überall dort fließen, wo zwei verschiedene Metallarten oder Legierungen Kontakt haben und von einem Elektrolyten umspült sind.

Korrosionsströme werden also auch im Munde vorkommen, wenn dort sich berührende, verschiedene Metallarten vorkommen und der Speichel als Elektrolyt anzusehen ist.

Diese zwei Bedingungen seien zunächst besprochen:

Von den im Mund verwendbaren Metallen sollen nur die zwei weitaus wichtigsten besprochen werden, Amalgam und Goldlegierungen. Kurzgeschlossene galvanische Elemente werden also entstehen, wenn etwa, wie es oft vorkommt, eine Amalgamfüllung, eine Goldfüllung oder Goldklammer berührt oder auch, wenn sich zwei verschiedene zusammengesetzte Amalgamfüllungen eines Zahnes oder benachbarter Zähne berühren. Ein kurzgeschlossenes Element entsteht auch, wenn durch Zubeißen etwa die Goldfüllung eines oberen Molaren mit einer Amalgamfüllung eines gleichseitigen unteren Molaren Kontakt bekommt. Die in diesem Fall hervorgerufene subjektive Empfindung, die schon Witzel beschrieben hat, ist leicht so erklärlich, daß im Moment des Zubeißens, also Kurzschließens ein besonders starker Stromstoß durch das noch nicht polarisierte Element fließt.

Eine vollständige Aufstellung aller in Betracht kommender Möglichkeiten von Korrosionsströmen folgt auf Seite 11.

Daß die Potential-Differenzen, besonders zwischen Gold und Amalgam mit seinen Bestandteilen Quecksilber, Silber und Zinn, beträchtlich sein können, geht aus der elektrochemischen Spannungsweise hervor, deren wichtigste Glieder hier angeführt sind:

(nach Creutzfeld) Mg = −1,55
Zn = −0,76
Fe = −0,43
Pb = −0,12
Sn = −0,10
Cu = +0,52
Ag = +0,86
Au = +1,50

Als Nullpotentiat wurde das Potentiat des Wasserstoffs angenommen; die Differenz gegen Kalomelelektrode beträgt bei 18° C = 0,286 V.

Die Untersuchung des Speichels als Elektrolyten wird dadurch erschwert, daß die Zusammensetzung des Speichels sehr variabel ist und angegeben wird. Zur Übersicht seien zunächst einige Speichelanalysen angegeben.

	Berzelius	Jakubowitsch	Frerichs	Tiedemann v.Gmelin	Herter	Lehmann	Hammerbacher
Wasser	992,9	995,16	994,1	988,3	994,7	—	994,2
Feste Stoffe . . .	7,1	4,84	5,9	11,17	5,3	3,5—8,4	5,8
Schleim und Epithel .	1,4	1,52	2,13	—	—	—	2,2
Lösl. org. Substanzen	3,8	1,34	1,42	—	3,27	—	1,4
Rhodonkali	—	0,06	0,10	—	—	0,06—0,09	0,04
Salze	1,9	1,82	2,19	—	1,30	—	2,2

Der gemischte Mundspeichel reagiert auf Lakmus meist alkalisch, wie sich dies durch die PH-Bestimmung ebenfalls nachweisen läßt. Die Stärke der Alkaleszenz schwankt bedeutend, nicht nur bei verschiedenen Individuen, sondern auch bei ein und derselben Versuchsperson zu verschiedenen Tageszeiten. Nur bei entzündlichen Prozessen in der Mundhöhle und bei ungepflegten Mundverhältnissen kann eine deutliche Azidität festgestellt werden. Es handelt sich dabei meistens um die durch Zersetzung von Kohlehydraten entstehende Milchsäure.

Daß ein saurer Speichel als wirksamer Elektrolyt anzusehen ist, ist ohne weiteres klar; durch Versuch zeigt sich nun, daß das auch bei alkalischem und neutralem Speichel der Fall ist und zwar, daß die elektrolytische Wirksamkeit stark vom NaCl-Gehalt abhängt, daß also wohl NaCl ein wesentlicher Faktor der elektrolytischen Eigenschaft des Speichels ist. Der NaCl-Gehalt schwankt bei verschiedenen Personen außerordentlich stark. Heidenhain konnte nachweisen, daß er mit steigender Sekretion wächst. Nach Tierversuchen hängt er auch von der Art der Nahrung ab.

Das Zustandekommen von Korrosionsströmen im Mund ist also erwiesen dadurch, daß zwei sich berührende Füllungen verschiedene Potentiate haben können und daß der Speichel hauptsächlich durch seinen Salzgehalt und seine zuweilen vorkommende Azidität als Elektrolyt wirkt.

Aus dem Angeführten kann man schon annehmen, daß es sehr schwer durchzuführen ist, in natürlichem Speichel Korrosionsversuche zu machen. Es ergeben sich folgende Schwierigkeiten:

Die Versuche müssen über Tage und Wochen ausgedehnt werden, der Speichel ist aber über mehrere Tage nicht unverändert haltbar. Konservierende Zusätze dürfen nicht gemacht werden,

wenn der Versuch physiologisch bleiben soll. Der Speichel müßte also täglich erneuert werden, die dazu nötigen Mengen an Speichel wären aber kaum aufzutreiben; da im Mund der Speichel fortwährend erneuert wird, was bei elektrolytischen Vorgängen sehr wesentlich ist, müßte, um dies nachzuahmen, auch der Versuchsspeichel möglichst oft erneuert werden, oder allmählich neu zufließen, oder aber, es müßten so große Gefäße verwandt werden, daß man annehmen kann, daß die Elektrolyse in einer gewissen Zeit die große Flüssigkeitsmenge nicht mehr wesentlich verändert. Schließlich ist, wie schon erwähnt, die Zusammensetzung des Speichels so verschieden, daß Folgerungen aus dem Vergleich von Maßergebnissen ganz unmöglich wären.

Aus diesem Grunde mußte auf natürlichen Speichel verzichtet werden. Nur zum Vergleich wurden einige Versuche mit Speichel ausgeführt. Im übrigen mußte eine Flüssigkeit gefunden werden, die in ihrer elektrolytischen Eigenschaft dem Speichel möglichst nahe kam.

Nach den am Speichel gemachten Beobachtungen wurde dies mit Kochsalzlösungen mit und ohne Milchsäurezusatz erstrebt.

Der Kochsalzgehalt von Speichel beträgt nach Untersuchungen

von Knoche 0,16—0,25%, nach denen
von Wannenmacher 0,11—0,40%.

Auf Grund dieser und der am Anfang ausgeführten Angaben wurden als Elektrolyten gewählt:

1. Kochsalzlösung 0,25%,
2. Kochsalz-Milchsäurelösung je 0,25%.

Der Milchsäurezusatz von 0,25% ist beliebig festgesetzt. Da er auch im Mund ganz beliebig wechselt, wurde er so bemessen, daß die elektrolytische Wirksamkeit möglichst nahe der im Mundspeichel gemessenen blieb. Sollten in der Wahl dieses künstlichen Speichels einige Ungenauigkeiten und kleine Fehler liegen, so sind diese unwesentlich, da immer dieselben Fehler gemacht werden und es hier hauptsächlich auf Vergleichsergebnisse ankommt.

Bevor auf eigene Versuche eingegangen wird, sollen einige Literaturangaben von früheren Korrosionsuntersuchungen erwähnt werden:

Der erste, der von eigentlichen Korrosionsströmen spricht, ist Chase, der 1872 in einer amerikanischen Zeitschrift sagt, „daß durch die Anwendung des Amalgams behufs Füllung der Zähne ohne Unterschied Volta'sche Batterien im Mund unserer Patienten konstruiert würden, die bei vorhandener saurer Reaktion der Mundflüssigkeit zur Zersetzung der Füllungsränder führten".

Adolf Witzel hat sich als erster eingehend mit Korrosionsuntersuchungen befaßt. Er konnte bei seinen sehr umfangreichen Versuchen beobachten, daß bei den Silber-Zinn-Amalgamen in 1% iger Milchsäure trotz erheblicher Gewichtsverluste immer nur Zinn, also kein Silber und Quecksilber gefunden wurde. Aus seinen Amalgierungsversuchen zieht er den Schluß, daß es kein zum Füllen der Zähne brauchbares Amalgam gibt, welches im Kontakt mit Goldklammern die letzteren auf elektrolytischem Wege nicht etwas amalgamieren. Auf diesen Satz soll später noch eingegangen werden.

Schönbeck kommt bei seinen Versuchen, hauptsächlich über Goldlegierungen, zu dem Ergebnis, daß wegen der Korrosionsgefahr unbedingt homogene Legierungen erforderlich sind. Für Amalgame ist allerdings diese Forderung nicht zu erfüllen.

Treibich nahm Potentialdifferenzmessungen vor zwischen verschieden Ag-haltigen Amalgamen und Gold. Die Zahlenwerte in Millivolt wechseln bei Amalgam mit 50% Ag zu Gold in H_2O vom 1. bis 24. Tag zwischen 400—1500, bei Amalgamen mit 60% Ag zwischen 470 und 1600. Man erkennt hieraus, wie stark die Potentialdifferenzen bei diesen Messungen schwanken.

Wannenmacher kommt auf Grund von Gewichtsverlustmessungen bei Korrosion zu dem Ergebnis, daß nur Zinn in Lösung geht, niemals meßbare Mengen von Silber oder Quecksilber. Bei seinen Versuchen, die sich über 64 Tage ausdehnten, gingen nach und nach bis zu 71% des Gesamtzinns in Lösung; da im Mischkristall 79,2% des Gesamtzinns enthalten ist, nimmt Wannenmacher an, daß eine Ruhestand in der Korrosion dann zu erwarten ist, wenn 79,2% des Gesamtzinns in Lösung gegangen sind. Das Nähere über seine Theorie über die Veränderungen im Amalgam durch Korrosion folgt später.

Eine Arbeit von Arndt und Plötz beschäftigt sich ebenfalls mit der Messung elektrischer Potentiale der Amalgame. Es wurde ein Silber-Zinn-Amalgam mit 45% Ag und 50% Sn, außerdem Zn, Cu, Ni untersucht, die Ergebnisse sind folgende:

Elektrode	Elektrolyten		$^1/_{10}$ Kalomel	Feingold
Silberamalgam	Kochsalzlösung	1 %	— 0,54 V.	0,50 V.
„	Milchsäure	1 %	— 0,59 V.	0,53 V.
„	Kochs. Milchsäure	1 %	— 0,57 V.	0,53 V.
Zinn	Kochsalzlösung	1 %	— 0,56 V.	
„	Milchsäure	1 %	— 0,58 V.	
„	Kochs. Milchsäure	1 %	— 0,56 V.	

Die Versuchsanordnung.

Als Elektrolyten wurden genommen:

1. Kochsalzlösung 0,25 % ig [1]),
2. Kochsalzmilchsäurelösung je 0,25 %,
3. natürlicher Speichel (zu Vergleichsversuchen).

Der im Mund stattfindenden dauernden Erneuerung des Elektrolyten wurde so Rechnung getragen, daß zu allen Versuchen, die längere Zeit dauerten, Flüssigkeitsmengen von 6—10 Litern benutzt wurden. Ob so große Mengen an Flüssigkeit tatsächlich nötig waren, ist allerdings zweifelhaft, da angestellte Vergleichsmessungen in unbenutzten Elektrolyten und solchen, die längere Zeit vom Strom durchflossen waren, keine nennenswerten Unterschiede ergaben, so daß man annehmen kann, daß sich der Elektrolyt durch den Korrosionsstrom nur unwesentlich verändert.

Als Meßinstrument wurde ein Galvanometer benutzt, geeicht auf $0{,}4 \cdot 10^{-6}$ Amp. = 1 °, mit einem inneren Widerstand von 242 Ohm. Die angezeigten Ampères, die abhängig sind vom äußeren und inneren Widerstand, von der sehr verschieden starken Polarisation und anderen, später zu besprechenden Ungenauigkeiten, können, das sei hier schon betont, nur als reine Vergleichszahlen, nicht als wirklich im Munde vorkommende Stromstärken gewertet werden.

Dies ist aus den folgenden Angaben über die Fehlerquellen leicht einzusehen.

Die verwendeten Amalgamproben wurden so hergestellt: Die mit der Wage dosierten, stets gleich lange Zeit angeriebenen und gekneteten Amalgame wurden in auseinandernehmbare Formen aus Eisen gepreßt, wodurch Platten von 3 cm Länge, 1 cm Breite und 1 mm Dicke (?) entstanden. Diese wurden mit einer Paraffinschicht so überzogen, daß nur eine Fläche von genau 1 qcm frei blieb, welche beim Eintauchen mit der Flüssigkeit in Berührung kam. Die Proben waren in Klammern eingespannt, welche an angelöteten Messingbügeln nebeneinander an den Wänden der Porzellangefäße festgeklemmt waren. Bei den Dauerversuchen waren die Amalgamelektroden durch Drähte mit einer Goldelektrode verbindbar, mit der sie dauernd kurzgeschlossen waren. Die stündlich oder täglichen Messungen wurden an einer genau 1 qcm großen Goldelektrode gemacht, die nur zu diesem Zweck benutzt wurde. Da bei den nötigen Flüssigkeitsmengen von 6 bis 10 l pro Versuch Leitungswasser benutzt werden mußte, wurde die

[1]) Bei allen Versuchen, bei denen nichts weiteres angegeben ist, wurde die Kochsalzlösung 0,25 % verwendet.

Meßelektrode jeweils ½ Stunde vor den Messungen mit Salzsäure abgewischt, um die sich ansetzenden Kalksalze zu entfernen. Es sei hier vorweggenommen:

Solche Kalksalze, die sicher auch kleine Fehlerquellen sind, scheiden sich in ganz ungewöhnlichen Mengen auf den Goldelektroden ab, so daß diese schon nach wenigen Stunden mit einer deutlich sichtbaren weißlichen Schicht bedeckt sind. Da diese Anlagerungen nur auf den durchgehenden elektrischen Strom zurückzuführen sind, ist anzunehmen, daß auch die Anlagerung von Zahnstein, der eine ganz ähnliche Zusammensetzung wie der „Wasserstein" hat, durch Korrosionsströme begünstigt wird. Die glatte Oberfläche des Goldes im Mund erlaubt dies allerdings fast nur an den geschützten Stellen, Zahnhals und Interdentalraum.

Auf die Ungenauigkeiten und Unzulänglichkeiten der Anordnung und der Messungen sei hier näher eingegangen:

Die Wahl des künstlichen Elektrolyten bringt sicher einige Fehler mit sich, denn im Kochsalz-Milchsäure-Elektrolyten fehlen sicher einige Komponenten des Speichels, die auch gewisse elektrolytische Einflüsse haben.

Die im Mund stark wechselnde Temperatur blieb vollkommen unberücksichtigt.

Der innere Widerstand des Instruments, der zum äußeren Widerstand ungeheuer groß ist, fällt im Mund vollkommen weg.

Wie stark die Polarisation im Mund ist, hängt von den örtlichen Verhältnissen ab. Denke man sich zum Beispiel eine Amalgamfüllung neben einer Goldkrone, so werden die durch den Kauakt, die Zunge oder Wange dauernd blank gehaltenen Stellen kaum polarisieren, wie auch die im Mund selbst gemachten Versuche beweisen, während die im Interdentalraum liegenden Flächen durch Polarisation, Zahnstein und anderes vor weiterer Korrosion vollständig geschützt sind. Dazwischen finden sich sämtliche Grade von Polarisation.

Ungewöhnlich groß waren die Schwankungen, die bei ein und denselben Messungen regelmäßig auftreten und zum größten Teil nicht erklärt werden können. Eine wesentliche Rolle spielen dabei sicher die Veränderungen im Amalgam, die noch nach Tagen oder Wochen auftreten können.

Die Oxydationserscheinungen der Amalgame an der Luft machten alle Versuche unsicher oder unbrauchbar, bei denen die Elektroden zwischen den Messungen aus der Flüssigkeit herausgenommen werden mußten. Aber auch Proben aus demselben Amalgamstück hergestellt, zu gleicher Zeit im selben Elektrolyten unter denselben Bedingungen gemessen, zeigten Unterschiede bis zu 20%.

Ebenso ungeklärt ist das dauernd wechselnde Steigen und Fallen der Stromstärke noch nach tagelangem Stromdurchgang.

Die zweite Art von Messungen wurde nach der Poggendorf'schen Kompensationsmethode ausgeführt, um die wahren Potentialdifferenzen vergleichen zu können. Das Instrument war ein Potentiometer der vereinigten Fabriken für Laboriumsbedarf, das bis auf Millivolt genau anzeigt. Dieses Instrument erlaubte nicht nur, die wirklichen Potentialdifferenzen direkt abzulesen, sondern vor allem auch verschieden große Versuchsstücke zu vergleichen. Die Notwendigkeit, wie bei den Galvanometermessungen die eingetauchten Flächen genau gleich groß zu machen, was nie ganz genau werden konnte, fiel dadurch weg.

Die Versuchsanordnung war ähnlich wie die der kurz währenden Galvanometermessungen. Ein kleines Versuchsgefäß mit einem Elektrodenabstand von 5 cm; die Elektrolyten waren dieselben, aber mit destilliertem Wasser hergestellt.

Auch bei dieser Meßmethode zeigten sich starke Schwankungen und Ungenauigkeiten, die sicher nicht auf das sehr genau arbeitende Instrument zurückzuführen sind. Die Vergleichsmessungen waren um so brauchbarer, je schneller hintereinander sie folgten. Um die folgenden Zahlen vorsichtig genug bewerten zu lassen, sei hier ein drastisches Beispiel der unerklärlichen Spannungsschwankungen genannt. Amalgam und Gold in NaCl-Lösung: Potentialdifferenz am Anfang 0,450 V., dann Stromkreis unterbrochen; nach 2 Minuten 0,480 V., nach 4 Minuten 0,515 V., nach 6 Minuten 0,540 V., nach 10 Minuten 0,52 V.

Von den zahlreichen Vorversuchen seien die wesentlichen erwähnt:

Die Abhängigkeit des Korrosionsstroms von der eingetauchten Fläche zeigt folgender Versuch:

Je eine Gold- und Amalgamplatte wurde an ihrem eintauchbaren Ende in 4 Flächen von je 1 qcm eingeteilt. Erst wurde die Goldelektrode ganz eingetaucht und allmählich 1, 2, 3 und 4 qcm des Amalgams des Galvanometers aufgezeichnet. Darauf wurde das Amalgam ganz eingetaucht und die steigenden Galvanometerausschläge bei 1, 2, 3 und 4 qcm eingetauchtem Gold gemessen. Außerdem wurde jeweils der Ausschlag bei möglichst kleiner eingetauchter Fläche, also etwa ½ qcm, gemessen. Die Mittelwerte von je 10 Messungen ergaben:

Eingetauchte Fläche	Gold	Amalgam
0,5 qcm	12,8. 10^{-6} Amp.	36,0. 10^{-6} Amp
1 „	26,4	49,2
2 „	40,4	50,4
3 „	52,0	52,0
4 „	60,0	54,0

(Der Einfachheit halber sollen bei allen folgenden Zahlenangaben statt n. 10^{-6} Amp. nur die Zahl n angegeben werden.)

Es zeigt sich, daß die Stromstärke annähernd proportional der Größe der Goldelektrode steigt, während beim Amalgam schon die kleinste wirksame Fläche einen Galvanometerausschlag bewirkt, der $^2/_3$ des Wertes bei einer 8 mal größeren Fläche beträgt [2]). Diese Beobachtung, daß die Korrosion ungefähr im Verhältnis der Größe der Goldelektrode zunimmt, während die Größe der Amalgamfüllung eine viel geringere Rolle spielt, ist sicher von praktischer Bedeutung im Mund, wo das Gold besonders häufig als Krone vorkommt, die eine ungleich größere Oberfläche hat als die meisten Amalgamfüllungen.

Zu einer eigenartigen Beobachtung führte dieser Versuch. Wenn man bei eingetauchter 4 qcm Goldelektrode ganz allmählich auch die Amalgamelektrode bis zum 4. qcm eingetaucht hat, so zeigt das Galvanometer 52,0—54,0. Wurde dieselbe Anordnung dadurch erreicht, daß erst die ganze Amalgamelektrode, dann allmählich die Goldelektrode ganz eingetaucht wurde, so erreichte das Galvanometer 60,0 und mehr. Dieser Widerspruch kann so erklärt werden: Wenn das Amalgam zuerst eingetaucht ist, so sendet es sogleich Jonen in Lösung, die dann durch das zuletzt eingetauchte, noch nicht polarisierte Gold stürmisch neutralisiert werden, so daß ein stärkerer Strom entsteht, als wenn die allmählich eingetauchte Amalgamelektrode allmählich mehr Jonen aussendet und die Jonen, die von der zuletzt eingetauchten Stelle ausgehen, die ganze Goldelektrode, die von Anfang an der Korrosion ausgesetzt war, bereits stärker polarisiert finden.

Ein weiterer Vorversuch hatte ergeben, daß die Korrosionsströme bei 4 cm Abstand der Elektroden nur unwesentlich höher sind als bei 20 oder 40 cm Abstand, daß also der Widerstand der Flüssigkeit praktisch nicht bedeutend ist. Diese Erfahrung erlaubte die reihenweise Versuchsanordnung am Rande der Gefäße, bei der die Abstände der beiden Elektroden sehr verschieden ausfielen.

Zur Beurteilung der gewählten Versuchslösungen sei hier ein Vergleich gegeben zwischen der Kochsalzlösung 0,25% ig (K), Kochsalzmilchsäurelösung je 0,25% ig (KM) und den Verhältnissen im Mund:

	Galvanometer	Potentiometer
Gold und Amalgam zeigen im K	44,0	0,565 V.
KM	52,0	0,585 V.
im Speichel . . .	22,0	0,558 V.
an der Zunge ruhig	28,0	0,570 V.
bewegt	48,0—64,0	0,630—680 V.

[2]) Vergleiche die graphische Darstellung VII.

Bei den nun folgenden Meßergebnissen sei eine Zusammenstellung sämtlicher in Betracht kommender Möglichkeiten von Korrosion im Mund zugrunde gelegt. Man wird annehmen dürfen, daß Korrosionsströme im Mund möglich sind in folgenden Fällen:

I. Beim Gold:

a) zwischen zwei Legierungen, die im Feingehalt weit auseinanderliegen, wobei vergleichend hinzukommt, daß die mit Cadmium legierten Goldlegierungen in der Regel heterogen sind;
b) zwischen verschiedenen Kristallarten einer heterogenen Legierung;
c) zwischen ungleichen Stellen einer nicht regelmäßig hergestellten Oberfläche;
d) zwischen Gold und amalgiertem Gold.

II. Beim Amalgam:

a) zwischen verschieden hergestelltem Amalgam;
b) zwischen Amalgamen verschiedener Hg-Dosierung;
c) zwischen Amalgamen mit verschiedenem AgSn-Verhältnis;
d) zwischen Amalgamen verschiedenen Alters;
e) zwischen Amalgamen verschieden bearbeiteter Oberfläche;
f) zwischen den verschiedenen Kristallarten.

III. Zwischen Gold und Amalgam:

Gold:	Amalgam:
a) Feingold;	a) von verschiedenem Zinngehalt;
b) verschied. Legierung;	b) von verschied. Hg-Dosierung;
c) amalgamiertes Gold.	c) von verschiedenem Alter;
	d) von verschiedener Oberflächenbehandlung.

I. Gold.

Zu a): Zwischen Feingold und Legierungen mit 917 und 833 Teilen Feingold beträgt der Galvanometerausschlag in K-Lösung 1—3°, das Potentiometer zeigt Spannungen von 0,041—0,085 V. Nach Tammann dürfte theoretisch in diesem Falle gar kein Ausschlag stattfinden, praktisch sind diese kleinen Werte durch geringe Veränderungen an der Oberfläche, vielleicht auch durch Heterogenität zu erklären. Ein heterogenes Goldlot von 800 Feingehalt zeigt zu Feingold am Galvanometer Ausschläge bis zu 16° und eine Potentialdifferenz von etwa 0,270 V. Durch den Gehalt des Lotes an Cadmium, der leicht Entmischungserscheinungen verursacht, ist es wahrscheinlich, daß durch Korrosion die Lotstellen angegriffen oder wenigstens verfärbt werden. Bei den stets

wechselnden Temperaturen im Mund ist es auch nicht ganz ausgeschlossen, daß an der Lotstelle auch thermoelektrische Ströme eine geringe Rolle spielen.

Zu b): Von unseren heutigen Goldlegierungen kann man verlangen, daß sie homogen sind. Aber auch bei heterogenen Legierungen, wie zum Beispiel beim Goldlot, ist merkliche Korrosion nie beobachtet worden und praktisch bedeutungslos.

Zu c): Daß die Oberfläche einer Legierung durch unregelmäßige Abkühlung und andere Einflüsse unter dem Mikroskop unregelmäßig aussieht, läßt sich oft nachweisen; doch hat diese Beobachtung sicher keine praktische Bedeutung.

Zu d): Wird eine Amalgamfüllung neben eine Goldkrone gelegt, so amalgamiert die Berührungsstelle und deren Umgebung. Es entstehen auf der Goldkrone Stellen verschiedenen Potentials, die Korrosionsströme zwischen Gold und amalgiertem Gold schwanken je nach Amalgierung zwischen 18 und 24, das Potentiometer zeigt Spannungen von 0,165—0,220 V. Die häufige Beobachtung, daß solche Goldkronen an den amalgamierten Stellen einbrechen und zerfallen, ist neben der Zerstörung durch bloße Amalgamierung sicher auch der Korrosion zuzuschreiben. Wenn Witzel zu dem Ergebnis kommt, daß jede Amalgamfüllung eine Goldklammer auf elektrolytischem Wege etwas amalgamiere, so ist das wohl so zu erklären: Bei der Korrosion Amalgam-Gold geht Zinn in Lösung, die Oberfläche der Amalgamfüllung reichert sich erwiesenermaßen vorübergehend mit Hg an, dieses oberflächliche Hg amalgamiert dann mit der berührenden Goldfläche. Der elektrolytische Einfluß auf die Amalgamierung ist also ein indirekter.

II. Amalgame.

Zu a): Durch verschiedene Herstellung der Amalgame können Verschiedenheiten in der Struktur zu kleinen Potentialdifferenzen führen, die sich sehr rasch ausgleichen.

Zu b): Zwischen Amalgamen verschiedener Dosierung konnten Spannungen von 0,05—0,07 V. gemessen werden, am Galvanometer Ausschläge von 10—20°, die schnell nachließen und nach einigen Stunden = 0 waren.

Zu c): Amalgame mit verschiedenem SnAg-Verhältnis, welche untereinander keine meßbaren Potentialdifferenzen zeigen.

Zu d): Zwischen Amalgamen 10 Tage alt und ½ Stunde alt wurde eine Spannung von 0,35 V. gemessen. Das Galvanometer zeigte 52,0, nach 10 Minuten 16,0, nach einer Stunde 4,0 und nach 24 Stunden 0,8. Praktische Bedeutung kommt also den am Anfang auffallend starken Strömen nicht zu.

Zu e): Durch Vergleichsmessungen am Gold zeigt sich, daß eine nach Erhärtung polierte Oberfläche bedeutend korrosionsfester ist, als eine unpolierte oder in der ersten Zeit der Erhärtung durch Korrosion angegriffene. — Daß auch zwischen poliertem und unpoliertem Material selbst Spannungen bestehen, konnte mit Zahlen nicht nachgewiesen werden.

Zu f): Das zu den Versuchen benutzte Silberamalgam ist ein heterogenes Gemenge von drei Kristallarten. Es besteht nach Berechnungen von Wannenmacher aus [3]):

64,6 % Ag_3Hg_4 (+ wenig Sn),
15,6 % Ag_3Sn,
20,0 % SnHg-Mischkristall.

Daß zwischen diesen verschiedenen Kristallen Korrosionsströme auftreten, läßt sich zwar nicht direkt messen, aber einigermaßen an Vergleichen mit anderen Korrosionsvorgängen beobachten. Wenn man nämlich blankes Amalgam, höchstens eine Stunde alt, mit Gold im Elektrolyten kurzschließt, so bilden sich auf dem blanken Amalgam nach einigen Stunden matte Flecken durch Korrosion, die sich erst schnell, dann immer langsamer vergrößern, je mehr das Amalgam erhärtet. Solche Flecken bilden sich auch, wenn Amalgam allein im Elektrolyten ist. Die bei gleich alten Amalgamen in gleicher Flüssigkeit gemachten Beobachtungen zeigen, daß die Flecken bei dem Amalgam mit Gold kurzgeschlossen 3—5mal größer sind als die auf Amalgam allein. Man kann mit gewissem Recht annehmen, daß die Größen der angegriffenen Flächen in Beziehung zur Korrosionsstärke stehen; und deshalb kann man aus dieser Beobachtung den allerdings unsicheren Schluß ziehen, daß die Korrosion beim Amalgam allein 3—5mal langsamer vor sich geht als bei Amalgam mit Gold kurzgeschlossen. Wenn dieser Schluß richtig ist, so stimmt er annähernd mit den Ergebnissen von Wannenmacher überein. Bei seinen Gewichtsverlustmessungen hatte Wannenmacher beobachtet, daß der Gewichtsverlust bei Amalgam mit Gold ungefähr dreimal größer ist als der von Amalgam allein.

Werden Amalgamproben erst nach vollständiger Erhärtung poliert, so treten im Mund und Versuch matte Flecken nicht mehr auf.

III. Zwischen Amalgam und Gold.

Zwischen Amalgam einerseits und verschiedenen Goldarten:

Zu a): Feingold gibt als elektropositivste Elektrode naturgemäß

[3]) Die Amalgamfeilungen wurden in liebenswürdiger Weise von der Firma Dr. Th. Wieland (Pforzheim) zur Verfügung gestellt, wofür ich auch hier nochmals danke.

den stärksten Korrosionsstrom und ist bei den Versuchen überall dort verwandt worden, wo keine andere Angabe gemacht ist.

Zu b): Goldlegierungen zeigen an Amalgam gemessen mit abnehmendem Feingehalt abnehmende Korrosionsströme und zwar:

		Potentiometer	Galvanometer
Amalgam 1 Stunde alt zu Gold	1000	0,887 V.	10,4
	917	0,760 V.	9,6
	833	0,643 V.	8,4

Die verhältnismäßig großen Unterschiede sind schwer zu erklären. Wahrscheinlich werden auch hier Oberflächenunterschiede und geringe Heterogenität im Spiele sein. Bei den Messungen am Galvanometer ist mit Ungenauigkeiten deshalb zu rechnen, weil es nicht gelingen konnte, die eingetauchten Flächen ganz genau gleich groß zu machen. Die hier angegebenen Werte sind Durchschnittswerte von je 10 Messungen, welche innerhalb einer Stunde mit denselben Elektroden ausgeführt wurden.

Zu c): Amalgamiertes Gold wirkt als Elektrode zur Amalgamelektrode ungleich schwächer als gewöhnliches Gold und nimmt bei sehr starker Amalgamierung annähernd das Potential des Hg an:

	Potentiometer	Galvanometer
Amalgam zu Gold rein	0,540 V.	3,6
„ „ „ schwach amalgamiert	0,12—0,05 V.	0,56
„ „ „ stark amalgamiert .	0,045—0,03 V.	0,48

Zwischen Gold einerseits und verschiedenen Amalgamen:

Zu a): Die Kurven 1 zeigen das Verhältnis der Korrosion von Amalgamen mit verschiedenem Zinngehalt. Die Spannungen wachsen mit steigendem Zinngehalt nur ganz wenig und sind schon bei 30—40% Sn dem Potential des Zinns sehr nahe. Da aus den Kurven die geringen Unterschiede der Stromstärke kaum hervorgehen, wurden die Mittelwerte ausgerechnet, die in der Tabelle folgen:

Gold zu Amalgam		Potentiometer		Galvanometer
Zinn	Silber	K	KM	K
n		0,44 V.	0,62 V.	—
30	70	0,45 V.	0,63 V.	15,6
40	60	0,45 V.	0,63 V.	15,8
50	50	0,46 V.	0,63 V.	15,8
60	40	0,46 V.	0,64 V.	16,9
70	30	0,46 V.	0,64 V.	16,5
100	—	0,474 V.	0,648 V.	—

N ist eine Silberamalgamfüllung von unbekannter Dosierung, die einige Jahre im Mund getragen und dann mit dem Zahn extrahiert worden war. Dann wurde sie nach längerem Liegen an der Luft poliert und dann mit Gold am Potentiometer gemessen. Mit größter Wahrscheinlichkeit darf man sich diese Füllung als Fortsetzung der Amalgamreihe mit abnehmendem Zinngehalt denken und daraus schließen, daß die der Korrosion ausgesetzte Stelle sehr arm an Zinn sein muß.

Der sehr interessante Versuch, diese Füllung unpoliert zu messen, um zu sehen, ob an der Oberfläche nach langer Korrosionszeit kein verfügbares Zinn mehr ist, war leider unbrauchbar, da sich die Füllung durch das Liegen an der Luft verändert hatte.

Amalgame, die an der Luft gelegen haben, zeigen durchweg durch Oxydation oder andere Einflüsse bedeutend größere Potentialdifferenzen.

Zu b): Die Beziehungen von Amalgamen verschiedener Hg-Dosierung zeigen die Kurven II: Die stärkste Korrosion zeigt das unterdosierte Amalgam, in ziemlich großem Abstand folgt das überdosierte, die geringsten Werte zeigen die normal dosierten Amalgame 1 : 1 und 0,9 : 1. Diese haben also neben ihren anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften den Vorzug der geringsten Korrosion. Die in der Tabelle angegebenen Zahlen sind die Mittelwerte der Kurvenmessungen:

	K	KM
Gold zu Amalgam überdosiert 1 : 1,5	25,12	24,0
unterdosiert 1 : 0,7	29,12	28,88
normal 1 : 1	19,60	19,40
normal 1 : 0,9	15,76	21,60

(Die hier gebrachten Werte sind Millionstel Ampères, alle auf den Kurven abgetragenen Zahlen bedeuten abgelesene Grad.)

Zu e): In welcher Beziehung die Korrosion zum Alter und Erhärtungsgrad des Amalgams steht, zeigen die Kurven III. Sie zeigen nicht nur, daß die Korrosion um so schwächer ist, je größer der Zeitraum zwischen der Herstellung und dem Eintauchen in die Flüssigkeit ist, sondern vor allem auch, daß diejenigen Proben, die schon kurz nach der Herstellung in die Flüssigkeit kommen, noch nach vielen Tagen eine um das zwei- bis dreifache stärkere Korrosion zeigen als die erst nach Erhärtung eingetauchten. Es ist dies so zu erklären, daß durch die starke Korrosion am noch nicht erhärteten Amalgam die Struktur der Oberflächenschicht

so gelockert wird, daß sie auch der weiteren Korrosion, auch nach Erhärtung, stärker ausgesetzt bleibt. Die ungleich größere Korrosion im letzteren Falle zeigt der Vergleich:

Gold zu Amalgam		K	KM
gemessen nach 12 Tagen	Das Amalgam hatte beim		
Eintauchen in die Flüssigkeit ein Alter	von 30 Minuten	24,4	20,0
	von 10 Stunden	6,60	9,6
	von üb. 20 Tage	4,60	7,2

Zu d): Das Verhältnis von poliertem und unpoliertem Amalgam geht aus der Kurve VI hervor. Zwei unpolierte Amalgamproben werden 8 Tage lang in Kochsalzlösung gemessen, dann die eine von ihnen poliert und weiter gemessen. Es zeigt sich, daß die Kurve dieser Probe nach kurzem Ansteigen beträchtlich unter die der unpolierten fällt. Vergleichsmessungen am Potentiometer ergaben:

Gold zu Amalgam poliert 0,450 V.
unpoliert 0,522—0,620 V.

Auf die inneren Vorgänge im Amalgam, die durch die Korrosion hervorgerufen werden, können nach den angestellten Messungen wichtige Schlüsse gezogen werden.

Nach früheren Untersuchungen, die teilweise angeführt sind, war es wahrscheinlich, daß beim Silberamalgam in erster Linie Zinn in Lösung geht, daß also der SnHg-Mischkristall bezüglich der Korrosion der labilste ist, da in ihm 80% des Gesamtzinns enthalten sind. Die Zusammensetzung des untersuchten Amalgams sei hier nochmals gegeben:

64,6 % Ag_3Hg_4 (+ wenig Sn),
15,6 % Ag_3Hg,
20,0 % SnHg-Mischkristall.

Es wird nun angenommen, daß sich die Vorgänge im Amalgam wie folgt abspielen:

Der Mischkristall korrodiert und sendet Sn in Lösung, so daß an der Oberfläche eine Hg-Anreicherung entsteht, die aber bei der schwachen elektrolytischen Wirkung des Speichels oder der 0,25%igen Kochsalzlösung nie so stark wird, daß sich Hg abscheidet. Vielmehr wird das Hg mit dem freien Sn neuen Sn-Hg-Mischkristall bilden, sowie mit Ag_3Sn neues Ag_3Hg_4, wodurch wieder Sn zu neuem Sn-Hg-Mischkristall frei wird. Dieses Inlösung-

gehen des Sn wird so lange andauern, bis in den der Korrosion erreichbaren Schichten kein ungeschützter Sn-Hg-Mischkristall mehr vorhanden ist.

Diese Anschauungen werden durch die Korrosionsstrommessungen gestützt. Die Kurve IV zeigt ganz eindeutig die Übereinstimmung zwischen Amalgam und Zinn. Gleich große Amalgam- und Zinnstücke wurden in derselben Flüssigkeit abwechslungsweise am Gold gemessen. Wenn man dabei die dadurch entstehenden Unregelmäßigkeiten in Betracht zieht und die Kurve IV mit dem Anfang der Kurve V vergleicht, bei der ganz genau gleiche Proben ähnliche Schwankungen untereinander zeigen, so kann behauptet werden, daß für die Korrosion des Amalgams allein die Zinnkomponente maßgebend ist.

Auch die Messungen der Spannungen zeigten die starke Abhängigkeit der Amalgamkorrosion vom Zinn. Es wurde gemessen:

	K	KM
Gold zu Amalgam	0,45—0,46 V.	0,63—0,64 V.
„ „ Zinn	0,47 V.	0,64 V.

Die Kurve V zeigt das Ergebnis eines Versuchs, bei dem zwei gleich hergestellte Amalgamproben blank gefeilt wurden und 24 Stunden lang mit Gold im Elektrolyten gemessen und kurzgeschlossen wurden. Dann wurden beide auf ungefähr halben Querschnitt abgefeilt. Nachdem so eine vorher von der Korrosion unberührte gleich große Fläche an die Oberfläche kam, wurden die Proben wieder mit Gold eingetaucht. Aus der Tatsache, daß die Kurven in der Höhe der unterbrochenen Stelle weitergehen, kann der allerdings sehr hypothetische Schluß gezogen werden, daß nach 24 Stunden tatsächlich noch so große Diffusion stattfinden kann, daß sich die Verschiebungen im Hg-Sn-Verhältnis in der ganzen Probe ausgleichen.

In kurzer Zusammenfassung ergeben sich aus den Untersuchungen folgende sichere Resultate:

1. Für die Korrosionsströme, die im Mund zwischen Gold und Amalgam fließen, ist das Potential des Zinns maßgebend.
2. Die Korrosion wächst mit der Größe der Goldelektrode, während die Amalgamelektrodenoberfläche geringen Einfluß hat.
3. Die unterdosierten und überdosierten Amalgame zeigen stärkere Korrosion als die normal dosierten.
4. Das Silber-Zinn-Verhältnis hat auf die Korrosion anscheinend nur geringen unbedeutenden Einfluß.

5. Korrosionsströme von der Stärke, daß sie praktische Bedeutung haben können, kommen nur vor zwischen Gold und Amalgam, Gold und amalgamiertem Gold, und vielleicht zwischen Gold und Goldlot (Verfärbung).

6. Die Korrosion des Amalgams ist stark davon abhängig, ob während der Erhärtung die Mundflüssigkeit Zugang hat oder nicht. Amalgam korrodiert um das Mehrfache schneller mit Gold kurzgeschlossen als allein.

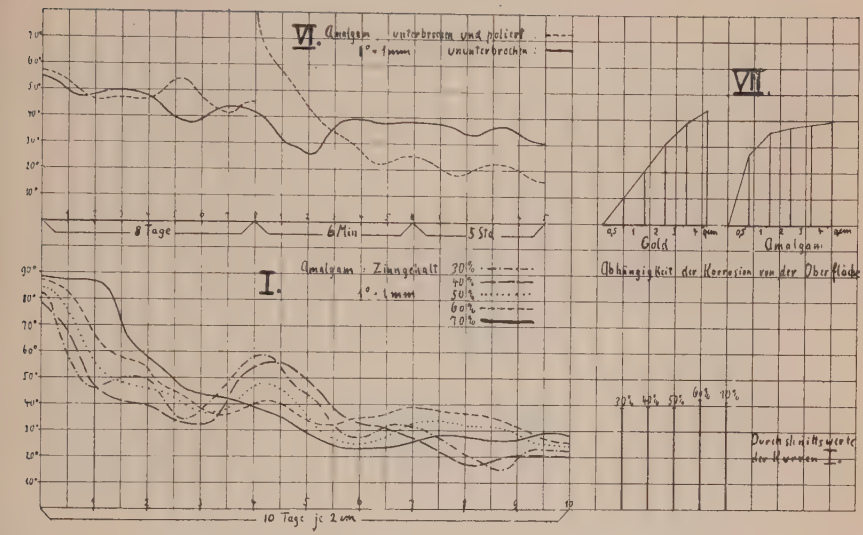
Wenn aus diesen Ergebnissen praktische Folgerungen gezogen werden können, so sind es diese:

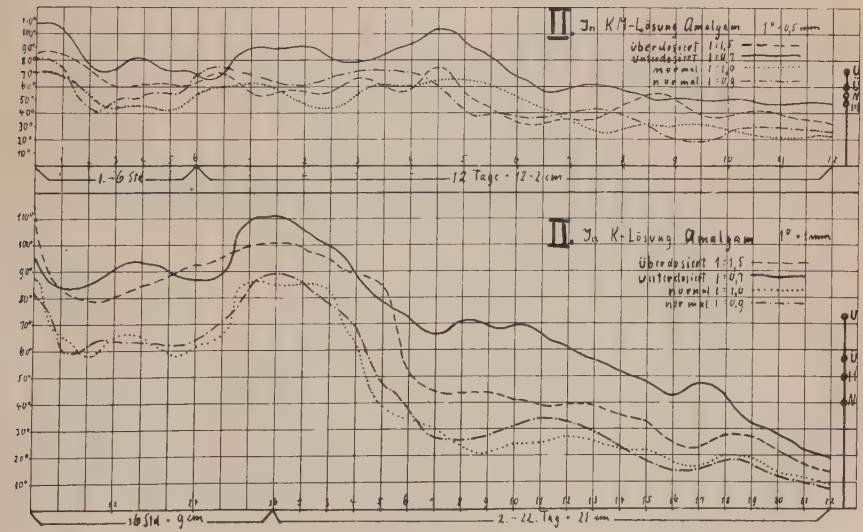
1. Die Amalgame sind auch im Hinblick auf die Korrosion normal zu dosieren.

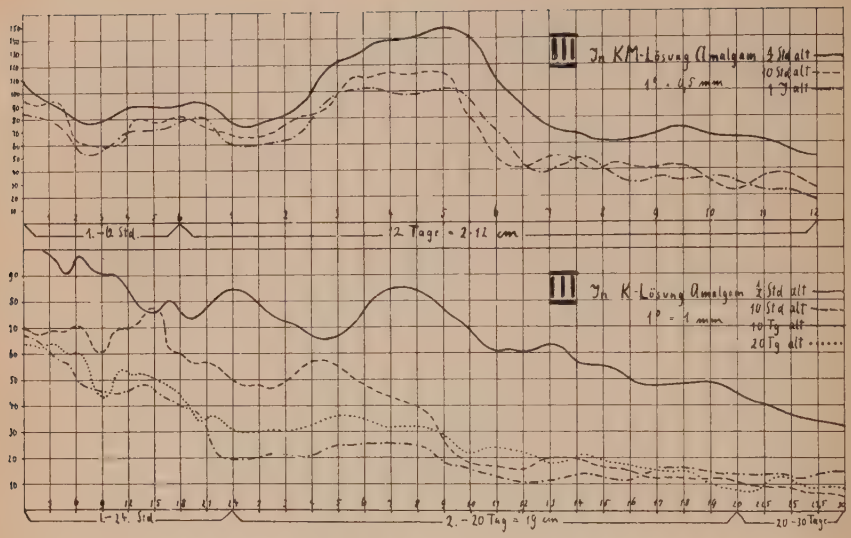
2. Da die Korrosionsvorgänge zwischen Amalgam und Goldfüllung 2—3 mal schwächer sind, wenn der Speichel in den ersten Stunden der Erhärtung keinen Zutritt hat, ist es in besonders gefährdeten Fällen angezeigt, während der ersten Stunden der Erhärtung die Korrosion durch einen Lacküberzug und eine Isolierung der beiden Füllungen zu verhindern.

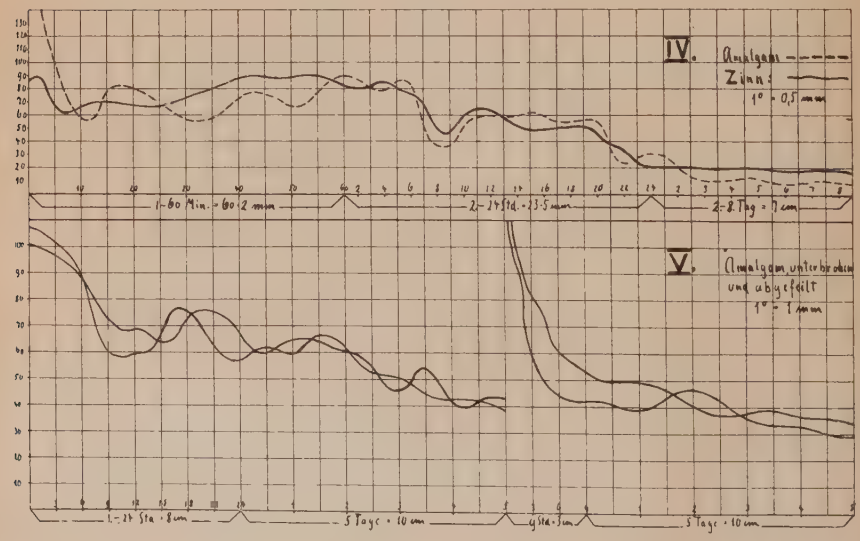
Herrn Prof. Dr. Wannenmacher, der mir bei meiner Arbeit mit seinem Rat und mit seiner reichen Erfahrung zur Seite stand, habe ich für seine Opfer an Mühe und Zeit besonders zu danken.

Ferner danke ich Herrn Prof. Dr. Haffner für die freundliche Erlaubnis, das Potentiometer des Pharmakologischen Instituts benützen zu dürfen, sowie Herrn Dr. Wind für seine Mühe, mich in die Handhabung des Instruments einzuarbeiten.


VI. Amalgam unterbrochen und poliert
1° = 1 mm
ununterbrochen
8 Tage
6 Min
5 Std
VII.
Gold
Amalgam
Abhängigkeit der Korrosion von der Oberfläche
I.
Amalgam: Zinngehalt 30%
40%
50%
60%
70%
1° = 1 mm
10 Tage je 2 cm
Durchschnittswerte der Kurven


II. Jn KM-Lösung Amalgam 1° = 0,5 mm
überoxydiert 1:0,5
unteroxydiert 1:0,7
normal 1:1,0
n normal 1:0,9
1.-6 Std
12 Tage · 12 · 2 cm
II. Jn K-Lösung Amalgam 1° = 1 mm
überoxydiert 1:1,5
unteroxydiert 1:0,7
normal 1:1,0
n normal 1:0,9
16 Std · 9 cm
2.-12. Tag · 21 cm


III In KM-Lösung Amalgam ½ Std alt
1° = 0,5 mm
10 Std alt
1 T alt
1.-6 Std.
12 Tage = 2-12 cm
III In K-Lösung Amalgam ½ Std alt
1° = 1 mm
10 Std alt
10 Tg alt
20 Tg alt
1-24 Std.
2.-20 Tag = 19 cm
21-30 Tage


IV. Amalgam
Zinn
1° = 0,5 mm
1-60 Min. = 60·2 mm
2-24 Std. = 23·5 mm
2-8 Tag = 7 cm
V. Amalgam unterbrochen
und abgefeilt
1° = 1 mm
1-24 Std = 8 cm
5 Tage = 10 cm
5 Tage = 10 cm

Literaturangabe.

Schoenbeck: Materialkunde der zahnärztlichen Technik.

Wannenmacher: Untersuchungen über verschiedene Eigenschaften der Silber-Zinnamalgame.

Wannenmacher: Über die Verwendungsmöglichkeiten einiger Metalle und Legierungen zur Herstellung von Zahnersatz unter besonderer Berücksichtigung ihrer Korrosion.

Witzel: Das Füllen der Zähne mit Amalgam.

Lebenslauf.

Am 10. Dezember 1906 bin ich, Hermann Hopfengaertner, als Sohn des Oberstabsarzts Dr. Felix Hopfengaertner und seiner Frau Elsa, geb. Hähnle, in Stuttgart geboren. Dort besuchte ich die erste Elementarklasse. August 1914 bis Oktober 1918 besuchte ich in Reutlingen das Gymnasium, und von 1918 ab in Tübingen. Dezember 1921 starb mein Vater im Bezirkskrankenhaus an den Folgen einer Gehirnerschütterung im Felde. Im Frühjahr 1926 bestand ich in Tübingen am Gymnasium die Reifeprüfung. Anschließend war ich 2 Monate lang Kaufmannslehrling in Stuttgart. Im S.S. 1926 wurde ich in Tübingen als Studierender der Zahnheilkunde immatrikuliert, Ende des S.S. 1927 bestand ich das zahnärztliche Physikum. Am Ende des W.S. 1929/30 gedenke ich das zahnärztliche Staatsexamen abzulegen und hierauf durch vorliegende Arbeit mir den „Dr. med. dent." zu erwerben.